

SÉRIE A, N° 4

N° D'ORDRE

4

THÈSES

PRÉSENTÉES POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR

de *L'UNIVERSITÉ DE PARIS*

PAR

M. Emile C. SEVERIN

Professeur de Sciences Physiques au lycée de Bârlad

1^{re} THÈSE. — PRODUITS DE CONDENSATION DE L'ACIDE
DICHLOROPHTALIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ :

CRYOSCOPIE

Soutenues le ²³ novembre 1900 devant la Commission d'Examen

MM. BOUTY, *président.*

DUCLAUX
HALLER } *Examineurs.*

PARIS

IMPRIMERIE L. BOYER

15, rue Racine, 15

1900

SÉRIE A, N° 4

N° D'ORDRE

4

THÈSES

PRÉSENTÉES POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR

de *L'UNIVERSITÉ DE PARIS*

PAR

M. Emile C. SEVERIN

Professeur de Sciences Physiques au lycée de Bârlad

1^{re} THÈSE. — PRODUITS DE CONDENSATION DE L'ACIDE
DICHLOROPHTALIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ :

CRYOSCOPIE

Soutenues le 23 novembre 1900 devant la Commission d'Examen

MM. BOUTY, *président*.

DUCLAUX
HALLER } *Examineurs.*



PARIS
IMPRIMERIE L. BOYER

15, rue Racine, 15

1900

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

<i>Doyen</i>	Gaston DARBOUX, <i>prof.</i>	Géométrie supérieure.
<i>Profess. honoraires</i> ..	Ch. HERMITE. TROOST	
	DE LACAZE-DUTHIERS..	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
	LIPPMANN	Physique.
	HAUTEFEUILLE.....	Minéralogie.
	BOUTY.....	Physique.
	APPELL.....	Mécanique rationnelle.
	DUCLAUX.....	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathématique. et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
	H. POINCARÉ.....	Astronomie mathématique et Mécanique céleste.
	Yves DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
<i>Professeurs</i>	Gaston BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	MUNIER-CHALMAS....	Géologie.
	GIARD.....	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	WOLF.....	Astronomie physique.
	KÖNIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie physique.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
	CHATIN.....	Histologie.
	PELLAT.....	Physique.
	HALLER	Chimie organique.
	MOISSAN.....	Chimie.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astronomie.
	RIBAN.....	Chimie analytique.
	RAFFY.....	Analyse et Mécanique.
	LEDUC.....	Physique.
<i>Professeurs adjoints</i> ..	MATRUCHOT.....	Botanique.
	HAUG.....	Géologie.
	HADAMARD.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	P. JANET.....	Physique. P. C. N.
<i>Secrétaire</i>	FOUSSEREAU.	

A

MONSIEUR LE PROFESSEUR A. HALLER

Correspondant de l'Institut.

*Hommage de profonde reconnaissance et de respectueux
attachement.*

EMILE C. SEVERIN, 1900.

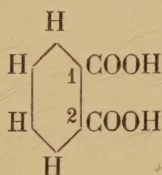
PREMIÈRE THÈSE

ACIDES DICHLOROPHTALIQUES

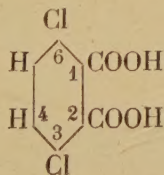
PRODUITS DE CONDENSATION

INTRODUCTION

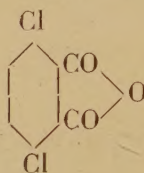
Mes recherches portent sur l'acide phtalique dichloré 1.2—3.6. C'est l'acide orthophtalique de la formule connue :



dans lequel deux atomes de H sont substitués en 3.6 par deux atomes de Cl :

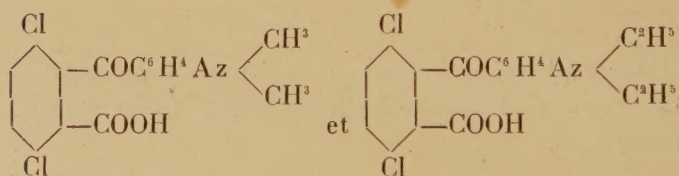


Cet acide a été transformé en anhydride dichlorophthalique

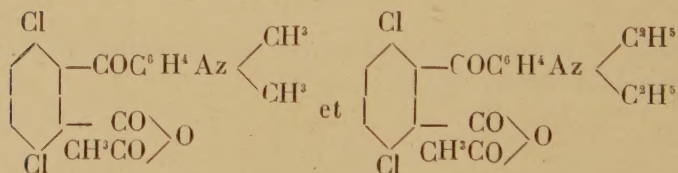


qui m'a servi à préparer les corps suivants inconnus jusqu'à présent.

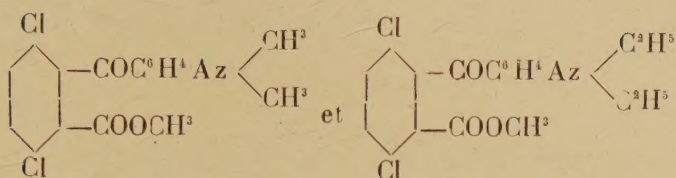
1) *Les acides diméthyl et diéthylamidobenzoylbenzoïques dichlorés :*



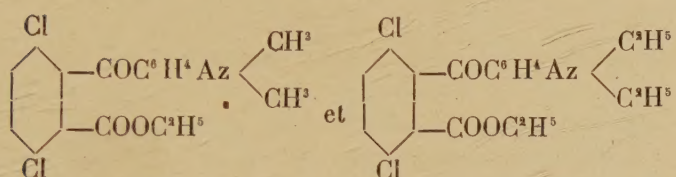
2) *Les anhydrides mixtes acétyl diméthyl et diéthylamidobenzoylbenzoïques dichlorés :*



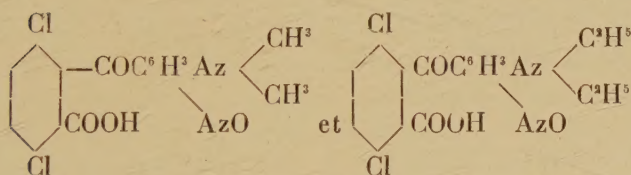
3) *Les éthers méthyliques des deux acides diméthyl et diéthylamidobenzoylbenzoïque dichlorés :*



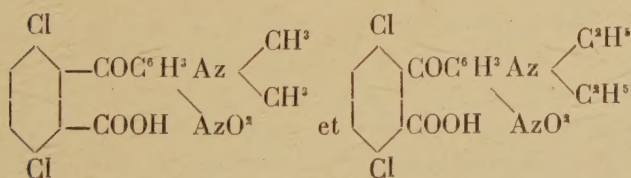
4) Les éthers éthyliques des mêmes acides :



5) Les dérivés nitrosés des deux acides :

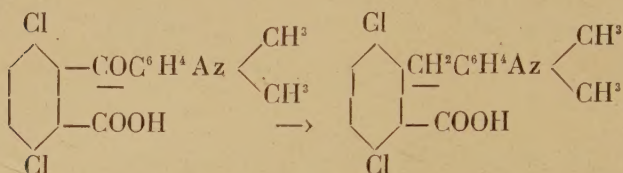


6) Les dérivés nitrés des deux acides :

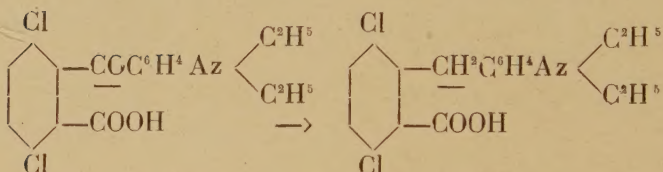


7) Ensuite j'ai transformé ces acides benzoylés en

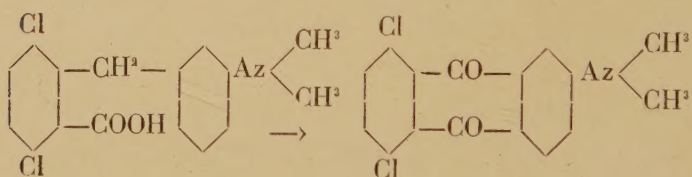
acides benzylés dans lesquels le groupe cétonique est remplacé par CH^3 .



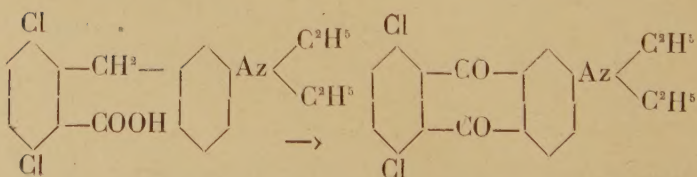
et



8) Et enfin j'ai transformé ces acides réduits en anthraquinones :



et



CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LES ACIDES BENZOYLBENZOÏQUES

L'acide orthophtalique a été le point de départ d'une série de travaux des plus importants de la chimie organique proprement dite et de la chimie des colorants organiques. Sans parler des nombreuses propriétés de l'acide lui-même je rappellerai seulement sa transformation facile en anhydride sous l'influence de la chaleur, propriété due à la position des deux carbonyles en ortho l'un par rapport à l'autre (position succinique).

Or cet anhydride phtalique a servi de point de départ à l'étude et à la préparation des corps de la plus grande importance. C'est ainsi qu'en se combinant au benzène ou au toluène en présence du chlorure d'aluminium, comme l'ont fait MM. Friedel et Crafts il donne l'acide benzoylbenzoïque et toluylbenzoïque, etc.

Mair a obtenu des résultats semblables avec les ortho, méta et paraxylène, le pseudocumène et le mesitylène.

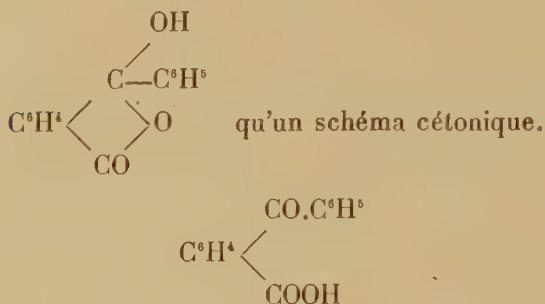
Des réactions analogues avec perte d'eau ont lieu avec les phénols, d'où résultent les *phtaléines*.

De tous ces composés, ceux obtenus par la condensation de l'anhydride avec le benzène et surtout avec les dialcoyl-anilines nous intéressent particulièrement.

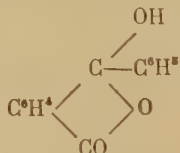
Par la remarquable synthèse de MM. Friedel et Crafts on peut passer directement, en présence du chlorure d'aluminium, à l'acide benzoylbenzoïque et de là aux

anthraquinones. C'est là une des plus intéressantes propriétés de cet acide.

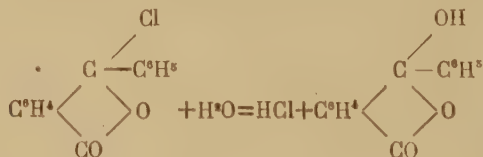
L'étude de l'acide benzoylbenzoïque ayant été reprise en 1894 par MM. Haller et Guyot par l'emploi du benzène pur, exempt de thiophène, le rendement est monté de 60 à 90 0/0. C'est toujours à l'occasion de cette étude qu'ils ont démontré (1) que l'on peut tout aussi bien attribuer à cet acide une formule lactonique :



1. Dissolvant l'acide benzoylbenzoïque dans CS_2 et ajoutant du PCl_5 on obtient une huile brune composée de HCl et d'acide benzoylbenzoïque. Cette huile dissoute dans C^6H_6 et traitée par AlCl_3 donne 85 0/0 d'un diphenylphtalide de formule dissymétrique



Mais si on n'ajoute la quantité voulue de AlCl_3 ce phtalide se décompose partiellement en acide benzoïque. Pour cela il a fallu :

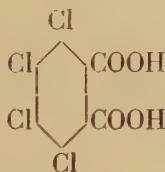


une formule lactonique.

Si dans la préparation de l'acide benzoylbenzoïque on remplace le benzène par des dialcoyl-anilines, on obtient des corps très précieux pour la préparation des colorants. Cette étude a été commencée par MM. Haller et Guyot en 1894 (1). Ils ont donné les méthodes de préparation et la théorie des réactions. Ils ont préparé les acides dialcoyl-amidobenzoylbenzoïques qu'ils ont transformés en acides benzylbenzoïques et ensuite ceux-ci en anthraquinones.

Au point de vue historique, il convient de rappeler que cette étude complète des acides dialcoyl-amidobenzoylbenzoïques a été partiellement répétée quatre ans plus tard par M. Limpricht (2) en 1898, avec un léger changement de détail et sans aucune mention des travaux de MM. Haller et Guyot.

Il était intéressant de connaître les produits de condensation des acides phthaliques substitués dans le noyau par des atomes de halogènes. Le premier acide halogène dans le noyau étudié, a été l'acide tétrachlorophthalique.



Il a été transformé en acide dialcoyl-amido-benzoylbenzoïque et dialcoyl-amidobenzylbenzoïque. Cette

1. Haller et Guyot. *Comptes-rendus*. T. 119, p. 205. T. 126, p. 1248, 1544.

2. H. Limpricht. *Liebig's annalen*, 299-300, p. 229.

étude a également été faite par MM. Haller et Umbgrove (1).

Le second acide halogéné, non moins important à étudier, était l'acide dichlorophtalique. C'est cette étude que j'ai entreprise (2) sur les conseils bienveillants et les encouragements de M. le professeur A. Haller, auquel j'adresse ici mes remerciements et l'expression de toute ma gratitude.

1. MM. Haller et Umbgrove. Comptes-rendus 1888, p. 8.

2. M. E. Severin. Comptes-rendus, t. 133, p. 723, 724, 725 et 1405, 1406, 1407.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LES ACIDES PHTALIQUES DICHLORÉS

Les acides dichlorophtaliques sont très incomplètement étudiés. Beaucoup de chimistes, par des moyens différents, sont arrivés à obtenir des acides phtaliques dichlorés dont ils n'ont pas pu déterminer la position et qu'ils ont décrit tout simplement d'après le mode d'obtention et les points de fusion.

C'est ainsi qu'en faisant la bibliographie de ces acides on trouve :

- 1) L'acide β de Clauss et Smit (1), aspect de miel.
- 2) L'acide 0-(β) de Royer (2) fondant à 118, bien étudié, mais sans que l'auteur ait fait connaître les positions.
- 3) L'acide 4-5 de Clauss et Kautz, complètement étudié par Clauss et Gronveg (3).
- 4) L'acide 3.6 ou 3.4 (?), point de fusion 183-186.
- 5) L'acide provenant du 1.4 dichloronaphtalène et dont l'anhydride fond à 185-186.
- 6) Enfin un acide provenant du 1.4.6 trichloronaphtalène.

On trouve ainsi la description de six acides dont un

1. Berichté 19.3175

2. *Liebig's Annalen* 238.350.

3. *Journal für practisché chemi*, 27.43.253.

4. *Liebig's Annalen*, 160.64.

5. Berichté, 10.547.

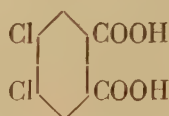
6. Berichté, 10.1844.

seul a été complètement étudié. C'est l'acide de Clauss et Kautz, étudié par Clauss et Gronveg.

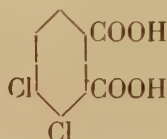
Un autre acide, le plus important, servant à la préparation des éosines, est l'acide de Royer, qui a été très bien étudié par l'auteur, mais dont il n'avait pas pu déterminer la position.

Théoriquement : il existe quatre acides dichlorophtaliques :

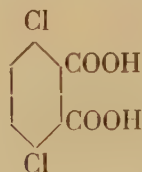
L'acide 1.2 — 4.5



L'acide 1.2 — 3.4

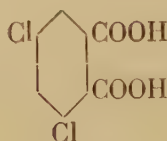


L'acide 1.2 — 3.6



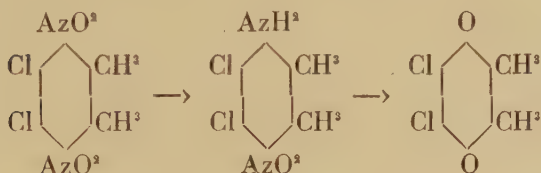
et

L'acide 1.2 — 3.5



1) L'acide 1.2—4.5. Clauss et Kautz l'ont obtenu en 1885 en chauffant en tubes fermés avec de l'acide azotique, le dichloroorthoxylène à 200°. Il cristallise dans l'éther et fond à 183°.

En 1891 Clauss et Gronveg réussirent à transformer le dinitroorthochloroxylène en diaminodérivé et puis en dichloroorthoxyloquinone. Donc les deux AzH^2 sont en para, l'un vis-à-vis de l'autre. Il ne reste pour les 2 Cl que les positions 4.5. A savoir :



Donc la position 1.2—4.5 pour l'acide de Clauss et Kautz.

3) L'acide de Le Royer ou l'acide β se prépare par l'oxydation du naphthalène chloré.

Industriellement il se produit en grand et sert à la préparation des couleurs d'éosine. Royer a fait le sel de chaux et l'a chauffé à molécules égales avec de l'hydrate de chaux. Il obtint une huile qui, distillée entre 175-185, ne se solidifie pas dans un mélange réfrigérant.

Ce dérivé chloré ne pouvait être que l'ortho ou le méta, attendu que le para est un corps solide, bien connu, fondant à 53°. Ce dérivé chloré, chauffé avec 7 parties de SO_4H^2 conc. à 130° pendant 24 h., donne un acide sulfoné que l'analyse et les propriétés avaient fait considérer jusqu'ici comme un sulfacide de l'orthodichlorobenzène.

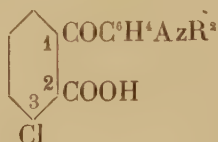
Le Royer considérait donc son acide comme ayant les deux atomes de Cl en ortho.

En 1899, M. Graebe transformant l'acide de Le Royer en dichlorobenzoylbenzoïque et ensuite en dichloranthraquinone, qu'il transforma par simple fusion

avec la potasse caustique en alizarine, conclut que l'acide de Le Royer est en 1.2—3.4.

En 1899, au mois de novembre, sans rien connaître des travaux de M. Graebe, j'ai essayé de préparer les éthers de mon acide diméthyl-amidobenzoylbenzoïque dichloré obtenu avec l'acide de Le Royer. Or je fus surpris de la résistance qu'oppose cet acide à l'éthérification directe. J'étais en présence d'un acide qui entraînait dans la règle de V. Meyer comme l'acide phtalique tétrachloré, étudié par MM. Haller et Umbgrove. Donc le groupement acide que je voulais éthérifier était situé entre deux groupements négatifs.

En (1) était le groupement $\text{COC}^{\circ}\text{H}^{\text{A}}\text{R}^{\text{A}}$, en (3) il devait y avoir nécessairement un atome de Cl.



Il restait donc à savoir quelle était la place du second atome de Cl. Or, comme en 1886, Le Royer avait déterminé que les deux Cl étaient en ortho, et comme en 1891 Clauss et Gronvegavaient préparé synthétiquement le premier ortho-isomère 1.2 — 4.5, il n'y avait pas de doute qu'un autre ortho-isomère ne pouvait être qu'en 1.2 — 3.4.

C'est sous cette dénomination que j'ai appelé l'acide de Le Royer dans mes premières publications.

M. Graebe, qui avait suivi les travaux de Le Royer relativement à cet acide qu'il avait lui-même étudié en

1. *Comptes rendus*, T. 130, p. 723, etc.

1899, gardait un certain doute à propos de sa constitution.

La propriété que possède la dichloranthraquinone fondant à 185° de se transformer en alizarine sous l'action de la soude caustique à chaud, avait fait supposer à M. Graebe que les deux atomes de Cl étaient en ortho.

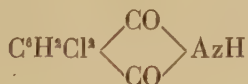
Or une autre anthraquinone, différente de celle-ci, préparée par M. Kircher de l'anthraquinone tétrachlorée, fournit dans les mêmes conditions l'alizarine.

Le fait de la transformation des anthraquinones dichlorées ne permettait plus dès lors d'affirmer le voisinage des deux atomes de chlore dans le noyau.

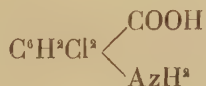
Pour éclaircir la question, M. Graebe commença d'abord par préparer de l'acide pur au moyen de l'anhydride de l'acide du commerce, qu'il transforma en éther acide d'où il isola ensuite l'acide chimiquement pur après trois cristallisations.

L'anhydride de l'acide pur fond à 191° et non pas à 149-151°, comme l'avait trouvé Le Royer. Le point de fusion de l'acide lui-même n'a pas été pris, ce point se confondant avec celui de la formation de l'anhydride.

L'acide ainsi purifié a été converti en dichlorphthalimide :



qui a été transformé en acide dichloranthranilique :



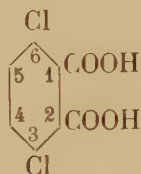
Celui-ci fournit la dichloraniline :



laquelle finalement donne le paradichlorbenzène fondant à 53°.



Donc la formule de l'acide ne peut être qu'en 1.2-3.6.



Donc l'acide de Le Royer est le même que celui de Clauss et Philipson préparé en chauffant la 5-8 dichloro-2-naphtylamine à 180° avec AzO^3H , fondant à 183-186° et que les auteurs avaient confondu avec l'acide 1.2-3.4.

3). L'acide 1.2—3.4 reste jusqu'à nouvel ordre inconnu.

4) L'acide 1.2—3.5 également inconnu.

En résumé :

1) L'acide de Clauss et Kautz fondant à 183 est l'acide en 1.2—4.5.

2) L'acide de Royer, dont l'anhydride fond à 191, est l'acide 1.2—3.6.

3) L'acide 1.2—3.4 inconnu.

4) L'acide 1.2—3.5 inconnu.

PREMIÈRE PARTIE

L'acide dichlorophtalique 1.2—3.6, qui a été le point de départ de mes recherches, se prépare en grand d'après les indications de M. Royer par l'oxydation du naphthalène dichloré. Or cette méthode de préparation fait supposer qu'on pourrait avoir en même temps plusieurs isomères à la fois. C'est à ce point de vue que j'ai commencé d'abord une étude de séparation par cristallisation fractionnée. L'acide a été transformé en anhydride, en le chauffant d'abord jusqu'à 180-200° pour chasser l'eau. A 149-150°, l'anhydride se forme, mais il ne passe qu'entre 330 et 345°. L'anhydride se sublime en longues aiguilles blanches fondant à 184° et constitue un corps très stable.

Pour avoir des dérivés qui cristallisent facilement, j'ai fait les éthers méthyliques qui n'étaient pas encore connus. M. Royer avait préparé les éthers-éthyliques qui cristallisent assez difficilement (1).

Ethers méthyliques.

Ces éthers ont été préparés à partir de l'anhydride dichlorophtalique, par l'alcool méthylique absolu en présence de HCl à froid. On laisse reposer pendant

1. Le Royer. *Liebig's Annalen*, 238, p. 351.

12 h. on verse sur la glace, on prend par l'éther et neutralise par du carbonate de soude.

Dans ce cas il se forme surtout de l'éther acide, qui entre dans la solution alcaline. La portion qui se dissout dans l'éther, est une petite quantité d'éther neutre.

On la sépare par décantation et on la laisse reposer pendant 24 h. sur du sulfate de soude anhydre.

On épuise 3 fois par l'éther la solution alcaline et on rejoint ces portions éthérées à la première.

Après 24 h. on décante le liquide et on laisse cristalliser.

La solution alcaline sursaturée d'acide chlorhydrique a été évaporée jusqu'à consistance sirupeuse et abandonnée à cristalliser. L'éther acide cristallise après 4 semaines sous une cloche à vide.

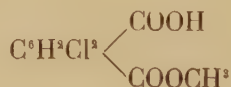
Il fond vers 58° (n. corr.). L'analyse de ce corps donne :

Substance	0 gr. 2463
CO ²	0 gr. 4177
H ² O	0 gr. 0569

Soit en centièmes : Trouvé. Calculé pour C¹³H³Cl¹O²

C 0/0	46,21	46,35
H 0/0	2,56	2,57

La formule de l'éther méthylique acide peut être représentée par :

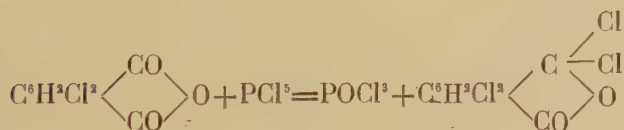


La solution éthérée évaporée laisse un petit résidu qui cristallise facilement et qui fond à 77°. C'est l'éther neutre que j'ai préparé en grand à partir du chlorure acide.

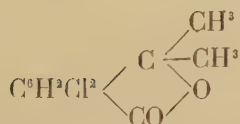
Le chlorure de l'acide dichlorophtalique (1).

Dans un ballon de 500 gr. on introduit 100 gr. d'anhydride et 150 gr. de pentachlorure de phosphore, on chauffe au bain-marie pendant 36 h. Après liquéfaction complète, on laisse refroidir, vers 49° tout se prend en masse.

On distille, d'abord dans un vide partiel pour éliminer l'oxychlorure de phosphore et enfin sous une faible pression d'environ 6 mm. La température arrive à 210° et le chlorure lui-même passe en se solidifiant immédiatement :

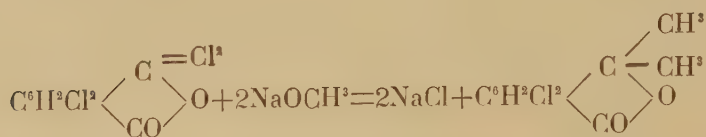


Ether neutre.



1. Ce chlorure a déjà été préparé par M. Royer.

se prépare du chlorure acide par l'action de l'alcoolate de soude :



On opère de la manière suivante : dans un ballon de 200 gr. on introduit 10 gr. de sodium et un excès d'alcool méthylique absolu, distillé sur du sodium à 3 0/0. Après la dissolution complète du sodium dans l'alcool méthylique on introduit 50 gr. de chlorure acide et on chauffe au bain-marie au reflux. La réaction se fait très vite. Après refroidissement on dissout le tout dans l'eau. On sépare l'éther, on le rassemble par addition d'une petite quantité d'éther et on le lave au CO^3Na^3 . On sèche sur du SO^4Na^3 anhydre et on laisse cristalliser.

L'éther neutre cristallise en lamelles blanches quadratiques fondant à 77°.

L'analyse donne :

Substance	0 gr. 2385
CO ²	0 gr. 4535
H ² O	0 gr. 0748

Soit en centièmes :

Trouvé	Calculé pour	C ¹⁰ H ⁵ Cl ² O
C 0/0	51,88	51,94
H 0/0	3,50	3,46

Par des cristallisations fractionnées on arrive tou-

jours au même éther fondant à 77° et donnant par saponification l'acide fondant à 118°.

Donc la partie de l'acide qui se transforme en anhydride est presque exclusivement de l'acide de Le Royer fondant à 118° mélangé avec un peu d'acide trichlorophthalique.

Une fois l'étude de cet acide finie j'ai abordé l'étude de condensation de l'anhydride dichlorophthalique avec les dialcoylanilines, préparant deux séries parallèles de corps nouveaux :

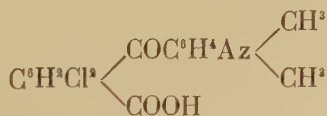
La série *Méthylique* et la série *Ethylique*.

PREMIÈRE SÉRIE

Série méthylique.

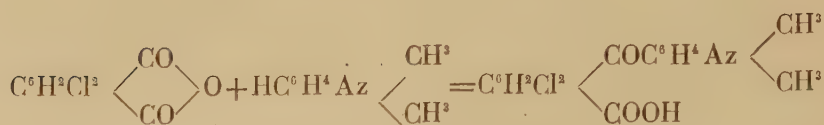
Produits de condensation de l'anhydride dichlorophthalique avec la diméthylaniline.

Acide diméthylamidobenzoylbenzoïque dichloré.



Cet acide résulte de la condensation de l'anhydride dichlorophthalique avec la diméthylaniline, par la méthode de Friedel et Crafts, en présence du chlorure d'aluminium. L'opération se fait dans les conditions qui ont été recommandées par MM. Haller et Guyot pour

les acides dialcoylamidobenzoylbenzoïques *non* chlorés :



Voici comment on opère : dans une capsule de 5 litres en tôle émaillée on dissout 200 gr. AlCl^3 dans 200 gr. de diméthylaniline en présence de 500 cc. CS^2 qui empêche l'action destructrice du AlCl^3 . On ajoute par petites portions 80 gr. d'anhydride dichlorophthalique finement pulvérisé. Il se produit une vive réaction que l'on peut provoquer, si besoin en est, en chauffant doucement dans l'eau chaude. Il se dégage des torrents de gaz chlorhydrique.

En hiver, il se forme une combinaison cristallisée de AlCl^3 dont on ne doit pas se préoccuper.

Après refroidissement, on élimine par décantation le CS^2 qui surnage ; il reste au fond une huile brune ou verdâtre. Cette coloration provient des réactions secondaires non étudiées.

On traite l'huile brune par une faible solution d'acide sulfurique (25 cc. par litre d'eau). Des torrents d'acide chlorhydrique se dégagent. L'acide se sépare en une masse pâteuse jaunâtre ou verdâtre qu'on lave à l'eau pour enlever le sel d'aluminium et l'excès de SO^4H^2 .

On transforme l'acide en sel de soude par CO^2Na^2 . Il faut éviter de rendre la liqueur trop alcaline car le sel de soude du nouvel acide s'y déposerait.

Après complète dissolution on décolore au noir animal en chauffant à l'ébullition pendant une demi-heure

et on filtre à chaud. On a un liquide jaune plus ou moins foncé qui est le sel de soude du nouvel acide.

On épuise le résidu plusieurs fois par l'eau bouillante, on précipite ensuite l'acide par une solution d'acide sulfurique à 20 %. Il vaut mieux précipiter à chaud. On obtient une masse jaune pâteuse que l'on dissout dans l'alcool éthylique bouillant, et on laisse cristalliser.

Le rendement est 50 %. L'acide diméthylamidobenzoylbenzoïque dichloré cristallise en paillettes jaunes fondant à 222°.

Il est très soluble dans le benzène, le toluène, l'éther, l'alcool, moins soluble dans le méthanol et l'acide acétique.

Il est un peu soluble dans l'eau bouillante.

L'analyse de ce corps donne :

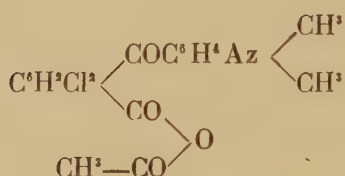
Substance	0 gr. 2743
CO ²	0 gr. 5703
H ² O	0 gr. 0956

Soiten centièmes: Trouvé Calculé pour C¹⁶H¹³O³Cl²Az

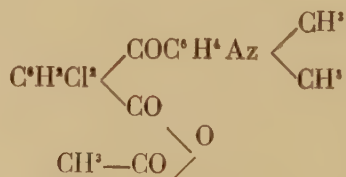
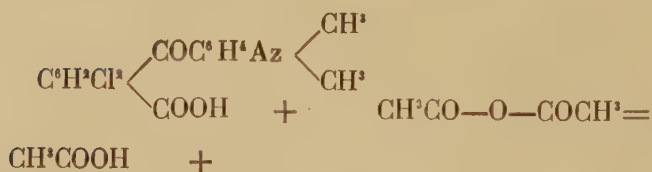
C	56,69	56,80
H	3,88	3,84
Pour Az	4,19	4,14
Cl	20,63	21,00

L'ANHYDRIDE MIXTE

L'anhydride acétyl-diméthylamido-benzoyl-
benzoïque dichloré.



Ce corps s'obtient en traitant l'acide avec un excès
d'anhydride acétique. Voilà la réaction :



Pour l'avoir cristallisé immédiatement, j'ai opéré de
la manière suivante : dans un ballon de 500 cc. j'ai

mis 40 gr. d'acide avec 120 gr. d'anhydride acétique pur passant à 137°9. J'ai chauffé pendant deux heures au bain-marie; laissant refroidir, tout se prend en masse. Les cristaux essorés à la trompe, puis cristallisés dans un mélange chaud de benzène et d'alcool bouillant, donnent des paillettes blanches très brillantes.

La solution qui reste, après séparation des cristaux, distillée dans le vide jusqu'à consistance sirupeuse et reprise par le benzène et par l'alcool bouillant, laisse de nouveau déposer des paillettes blanches d'anhydride.

L'anhydride acétyldiméthylamidobenzoylbenzoïque dichloré est un corps blanc qui jaunit lentement à l'air, cristallise en gros prismes monocliniques.

Insoluble dans l'eau à toute température, il est très soluble dans le benzène, le toluène, le chloroforme, moins soluble dans l'éthanol et le méthanol. Il fond à 170°.

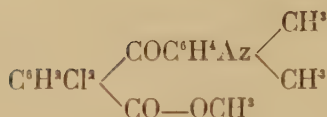
L'analyse donne :

Substance	0 gr. 2434
CO ²	0 gr. 5069
H ² O	0 gr. 0869

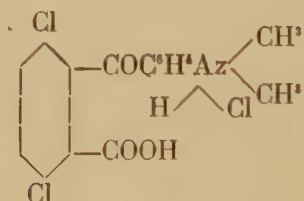
Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁸ H ¹⁶ O ⁴ Cl ² Az.
C.	56,77.	56,84
H.	3,96.	3,94

ÉTHER MÉTHYLIQUE



J'ai essayé d'abord de préparer cet éther par la méthode ordinaire. Action de l'acide sur l'alcool en présence du gaz chlorhydrique sec, comme adjuvant. Mais opérant ainsi je n'ai obtenu que le chlorhydrate de l'acide :



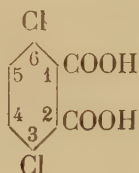
MM. Haller et Umbgrove, en voulant préparer l'éther méthylique de leur acide tétrachloré, ont rencontré la même difficulté.

Leur acide ainsi que le mien entre dans la classe des acides non directement étherifiables étudiés par V. Meyer qui a établi la règle suivante : toutes les fois qu'un carboxyle se trouve entre deux groupes CH dans lesquels l'hydrogène est remplacé par deux radicaux négatifs comme CO^3 , CH^3 , F, Cl, AzO^3 etc., l'éthérification directe n'est pas possible,

Pour l'acide tétrachloré, la chose était à prévoir, attendu que tous les H étaient substitués par des atomes de Cl. Mais pour l'acide dichloré qui a encore 2 H libres, il fallait savoir quelle était la position de ces Cl vis-à-vis du groupement carbonyle.

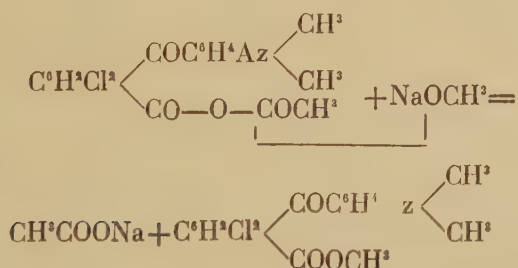
Ce fait de refus d'éthérification, fixe la position d'un Cl en 3, l'autre Cl est en 6, comme cela a été démontré définitivement par les récents travaux de M. Graebe (1).

Donc la formule de constitution de cet acide est :



En même temps ce fait prouve que des deux carboxyles de l'acide phtalique dichloré c'est le carboxyle 1 qui réagit sur la diméthylaniline en présence de AlCl_3 tandis que 2 reste libre entre deux groupes négatifs, un Cl d'un côté et $\text{COC}^2\text{H}^4\text{Az}(\text{CH}^3)_2$ de l'autre côté, en 1.

Pour la préparation de cet éther, on part de l'anhydride mixte de l'acide qu'on traite par de l'alcoolat de sodium. Voilà les réactions :



Substance : 0 gr. 2387

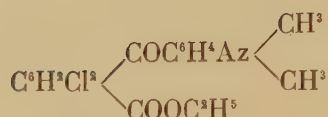
CO² 0 gr. 5076

H²O 0 gr. 0914

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁷ H ¹⁵ O ³ Cl ² Az
C	57,98	58,02
H	4,29	4,21

L'ÉTHER ÉTHYLIQUE



Se prépare de la même manière que l'éther méthylique en employant l'éthylate de sodium à la place du méthylate. Il se saponifie plus facilement que son homologue inférieur, aussi doit-on employer strictement la quantité théorique de sodium. L'éther éthylique cristallise plus difficilement que le méthylique. Fines aiguilles blanches ou même assez souvent en gros cristaux monocliniques emprisonnant du benzène de cristallisation qu'ils perdent à l'air, devenant opaques.

Soluble dans les dissolvants ordinaires. Il fond à 156°. Par saponification il donne l'acide fondant à 222°.

L'analyse donne :

Substance : 0 gr. 2605

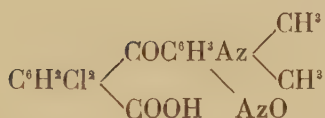
CO² 0 gr. 5619

H²O 0 gr. 1084

Soit en centièmes :

Trouvé	Calculé pour C ¹⁸ H ¹⁷ O ³ Cl ³ Az
58,84	59,01
4,65	4,62

DÉRIVÉ NITROSÉ



On l'obtient par l'action du nitrite de soude sur l'acide benzoylbenzoïque dichloré.

Dans un ballon de 500 gr. on dissout à chaud 10 gr. d'acide dans un excès d'acide acétique cristallisable, quand la dissolution est froide on y ajoute par petites portions un excès de nitrite, 3 grammes pendant 3 heures. On laisse reposer pendant 4 à 5 heures.

Il se dépose un léger précipité jaune qui est le sel de soude du dérivé nitrosé. On décante et évapore la solution dans le vide pour éliminer l'excès d'acide acétique, on ajoute de l'eau et on traite à chaud par CO^2Na^2 .

On laisse en repos pendant 24 heures. Le sel de soude du dérivé nitrosé, insoluble dans l'acétate de soude, se dépose, on décante, on filtre et on décompose le sel par SO^4H^2 à 20 0/0.

On obtient un précipité résineux à structure cristalline, on le fait cristalliser dans l'alcool ou mieux dans l'acide acétique. Il cristallise en paillettes jaunes avec une molécule d'alcool qu'il perd à l'air en brunissant. Il fond à 165° et se dissout dans tous les dissolvants ordinaires. L'analyse donne :

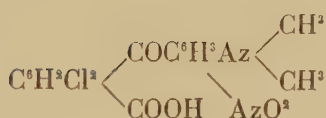
	Trouvé	Calculé pour $C^{16}H^{18}O^4Az^2Cl^2$
C 0/0	52,26	52,31
H 0/0	3,35	3,27

Dosage d'azote :

Substance	0 gr. 3619	
Vol. d'azote	23 cc. 2	
Température	17°	{ 1cc. Az à 17° et 756,2 = 1mg. 1714
Pression	756,2)	

Soit en centièmes 7,50 au lieu de 7,71.

DÉRIVÉ NITRÉ



A l'occasion de la préparation du dérivé nitrosé de l'acide éthylé, par l'action du nitrite de soude en liqueur acétique, j'ai obtenu un corps dont l'analyse concordait avec la formule du dérivé *nitré* correspondant. De plus la réaction de Liebermann, caractéristique du groupe nitrosé, ne se produisait pas avec ce dérivé, j'ai supposé donc que le nouveau corps était un dérivé nitré.

Ce fait était en accord avec les travaux de Stœmer (1) et de beaucoup d'autres savants qui avaient effectué des nitrations par l'acide nitreux, et précisément, par l'action du nitrate de soude sur les amines secondaires et tertiaires.

Pour préciser les choses il ne me restait plus qu'à préparer directement le dérivé nitré par le mélange sulfonitrique et de le comparer au composé obtenu par le nitrite de soude. C'est ce que j'ai fait et les deux composés obtenus par deux procédés différents possèdent des propriétés différentes.

1. Berichté 31 2523.

Etudiant alors les choses de plus près je me suis convaincu que le premier corps était bien le dérivé *nitrosé* mais l'analyse était fausse, à cause de l'alcool de cristallisation que ce composé retient. En effet, chauffé à 110° pendant 2 h. à l'étuve et puis analysé les chiffres concordaient avec la formule du nitrosé.

En ce qui concerne la réaction de Liebermann, qui réussit toujours quand on veut caractériser un phénol, elle se produit très difficilement quand il s'agit de caractériser le groupement nitrosé, surtout quand celui-ci est engagé dans un corps à fonction complexe. En répétant l'opération de différentes manières, je suis arrivé à obtenir une réaction franchement colorée avec le corps préparé par le nitrite de soude.

J'ai opéré à froid, en dissolvant une trace de phénol dans quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Après la complète dissolution, j'ai adopté une quantité de dérivé nitrosé, et immédiatement une coloration vert-bleuâtre apparut. Cette couleur passe au rouge, en y ajoutant de l'eau.

Donc par le nitrite de soude en liqueur acétique, on obtient le dérivé nitrosé, accidentellement mélangé de traces de dérivé nitré, mais la grande partie, celle qui cristallise, c'est le dérivé nitrosé.

En ce qui concerne le dérivé nitré, il s'obtient par l'action du mélange sulfonitrique sur les acides dialcoylamidobenzoylbenzoïques dichlorés.

Voilà le mode opératoire :

On emploie l'acide azotique concentré ($d=1.335$) qui contient 53 pour cent AzO^3H . Il faut mettre la quantité théorique de AzO^3 , soit 17 grammes AzO^3H pour 100 grammes d'acide benzoylbenzoïque dichloré. Donc à peu près 34 gr. d'acide de densité 1.33.

Dans un petit ballon, on fait un mélange de 3 gr. 4 d'acide azotique et de 8 gr. d'acide sulfurique concen-

tré. On y ajoute 10 gr. d'acide benzoylbenzoïque dichloré dissout dans un petit excès d'acide acétique cristallisable. On agite et on abandonne au repos pendant 12 heures, après quoi on chauffe au bain-marie jusqu'à ce qu'un faible dégagement de vapeur commence.

On jette le tout dans l'eau, le dérivé nitré se dépose, on le sépare et le dissout dans une solution de carbonate de soude.

La solution traitée à chaud par l'acide sulfurique à 20 0/0 donne un précipité brun, à structure cristalline, qui est purifié par cristallisation dans l'alcool méthylique.

Il cristallise assez difficilement en longues aiguilles jaunes fondant à 170°.

L'analyse de ce corps donne :

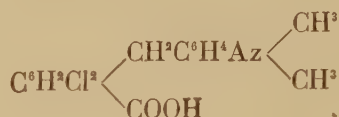
Substance	0 gr. 2557
CO ²	0 gr. 4719
H ² O	0 gr. 0751

Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁶ H ¹² O ⁵ Az ² Cl ²
H.	3,24	3,13
C.	50,33	50,14

RÉDUCTION DE L'ACIDE DIMÉTHYLAMIDOBENZOYLBENZOIQUE DICHLORE

Acide diméthylamidobenzylbenzoïque dichloré.



La réduction a été effectuée en liqueur chlorhydrique par le zinc en grenailles.

L'opération est très délicate et difficile à conduire, l'acide non réduit ne se dissout pas dans l'acide chlorhydrique dilué, même à chaud. Il faut réduire pendant 4 à 5 heures à chaud. Il se forme une couche noire qui est un sel double formé du chlorhydrate de l'acide réduit et du chlorure de zinc. On laisse refroidir complètement, on élimine par filtration le chlorure de zinc, on reprend le résidu solide par l'eau et le carbonate de soude.

Le CO^2Na^2 décompose le sel double et transforme en même temps l'acide réduit en sel de soude soluble dans l'eau. On filtre et on précipite par l'acide acétique cristallisable.

La propriété de l'acide réduit d'être très soluble dans les acides et même dans l'eau tiède rend cette précipitation très difficile à réaliser.

Pour avoir un bon rendement il faut reprendre toutes les liqueurs dans lesquelles la précipitation a été faite incomplètement, les neutraliser de nouveau par le carbonate de soude et les évaporer à sec.

Le résidu est constitué par un dépôt blanc d'acétate de soude et par une huile brune qui est le sel de soude de l'acide réduit. Ce sel étant plus soluble dans l'eau que l'acétate, on le dissout dans une très petite quantité d'eau, sépare la solution que l'on sursature par l'acide acétique.

Le résidu de zinc est repris plusieurs fois par l'eau et traité de la même manière. Opérant soigneusement on a un rendement de 40 0/0. L'acide benzylbenzoïque ainsi préparé se présente comme une poudre d'un blanc jaunâtre qui brunit à l'air à cause des impuretés. Il cristallise très difficilement dans l'alcool méthylique. Pour l'avoir cristallisé on le dissout dans l'éther sec et on le laisse plusieurs semaines en repos dans un petit matras.

Fines aiguilles blanches fondant à 225°. Soluble dans tous les dissolvants, soluble même dans l'eau à chaud.

L'analyse de ce corps donne :

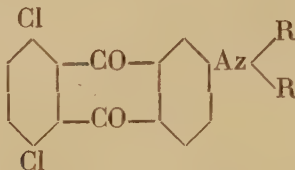
Substance :	0 gr. 2462
CO ²	0 gr. 5338
H ² O	0 gr. 1039

Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁶ H ¹³ O ³ Cl ² Az
C	59,14	59,25
H	4,67	4,62

ANTHRAQUINONES.

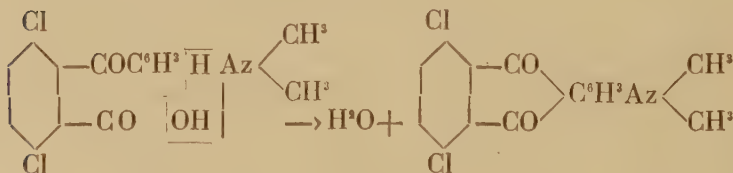
Préparation des dialcoylamidoanthraquinones dichlorées (1).



On sait que l'acide benzoylbenzoïque se transforme en anthraquinone par condensation directe en présence de l'acide sulfurique concentré.

MM. Haller et Guyot ont transformé ainsi les acides dialcoylamidobenzoylbenzoïques non chlorés en anthraquinones correspondantes, mais ils ont observé que la condensation réussissait mieux avec les acides dialcoylamidobenzoylbenzoïques qu'avec les acides benzoylés.

J'ai essayé au commencement de cette étude d'effectuer directement la condensation de l'acide diméthylamidobenzoylbenzoïque dichloré :

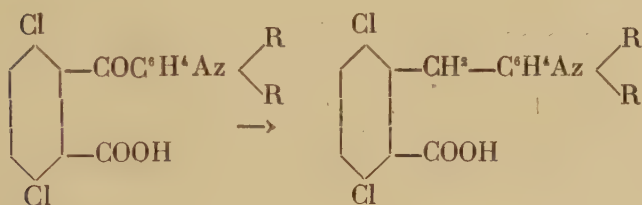


Mais tous les essais dans ce sens ont été sans résultats. La condensation directe des acides dialcoylamidobenzoylbenzoïques dichlorés est irréalisable.

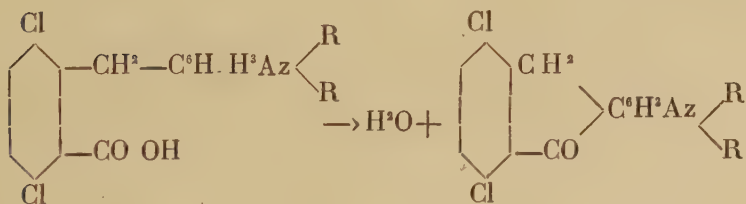
1. E. G. Séverin, *Comptes-rendus*. T. 130, p. 1,405.

Ce fait trouve son explication dans la règle de V. Meyer relativement à l'éthérification directe de certains acides. En effet une éthérification n'est autre chose qu'une condensation entre un acide et un alcool avec élimination d'eau. Or, les deux groupements négatifs qui limitent en ortho le groupe carboxyle, rendent l'éthérification ainsi que toute autre condensation difficilement réalisable.

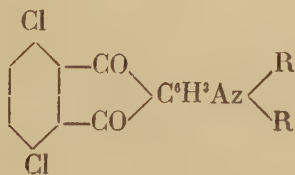
Pour tenter la condensation, il fallait changer le caractère négatif d'un des ortho-substituants. Ce que j'ai fait en réduisant le groupement $\text{CO}-\text{C}^6\text{H}^4\text{AzR}^3$ en $\text{CH}^2\text{C}^6\text{H}^4\text{AzR}^3$.

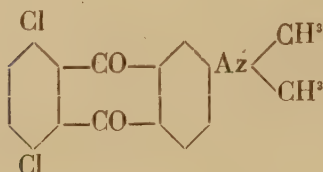


La condensation dans ce cas se fait très facilement.



et finalement :

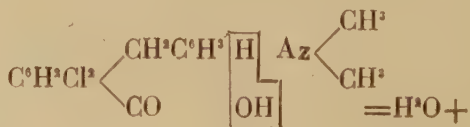


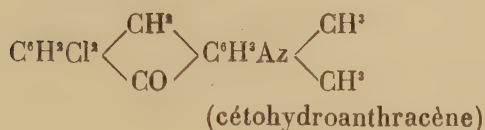
Diméthylamidoanthraquinone dichlorée.

Le mode opératoire qui a été tenté d'abord avec l'acide réduit a été celui qui avait servi à MM. Haller et Guyot pour opérer la condensation de l'acide benzoylbenzoïque non chloré, en chauffant l'acide réduit avec l'acide sulfurique concentré pendant quelques minutes. Il est converti ainsi en anthranol qu'on oxyde ensuite par le perchlorure de fer. Opérant de cette façon je n'ai pas pu arriver à effectuer la condensation anthraquinonique de mon acide. Cela tient probablement à la présence des atomes de chlore dans la molécule.

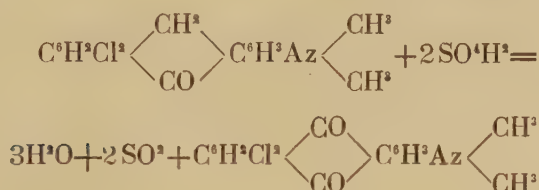
La méthode que j'ai employée pour préparer l'anthraquinone de l'acide benzoylbenzoïque dichloré est la simple condensation par l'acide sulfurique concentré à 66°.

Dans ces conditions il se forme d'abord un *cétohydroanthracène* par élimination de l'oxydride acide avec un atome d'hydrogène du groupement phényle :

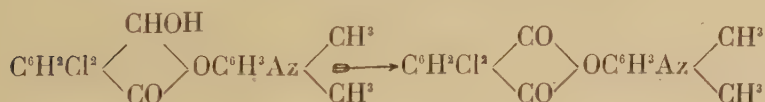




Ensuite l'acide sulfurique agissant comme oxydant donne de l'acide sulfureux et de l'anthraquinone :



L'opération est conduite de la façon suivante : On dissout 10 gr. d'acide diméthylamidobenzoylbenzoïque dichloré dans 240 gr. SO^4H^2 à 66°. On chauffe de 2 h. à 2 h. et 1/2 au bain marie à 92°. L'acide se dissout d'abord dans l'acide sulfurique, donnant une solution brune qui peu à peu passe au rouge violacé. Si après deux heures de chauffe on laisse tomber quelques gouttes de cette dissolution dans l'eau, on voit se produire un léger trouble blanc qui peu à peu rougit et se dépose. Ce corps blanc est probablement l'anthranol qui finit son oxydation au contact de l'eau aérée.



Après 3 heures de chauffe l'oxydation est complètement finie, on n'a qu'à verser le tout dans un verre de bohème contenant de l'eau distillée ; il se forme un précipité floconneux rouge que l'on fait cristalliser dans le benzène ou le toluène bouillant.

L'anthraquinone constitue de fines aiguilles groupées en mamelons, de couleur rouge bronzé si on le fait cristalliser dans l'acide acétique. Il se présente au contraire en paillettes rouges brillantes si on le fait cristalliser dans le benzène. La cristallisation dans l'acide acétique se fait plus vite et les cristaux sont plus gros.

Cette anthraquinone fond à 188°. Insoluble dans l'éther, très peu soluble dans l'alcool, elle se dissout bien dans l'acide acétique, le benzène, le toluène.

L'analyse de ce corps donne :

Substance	0 gr. 2677
CO ²	0 gr. 5906
H ² O	0 gr. 0837

Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁶ H ¹⁰ O ³ Cl ³ Az
C	60,09	60,00
H	3,55	3,43

Dosage d'azote :

Substance	0 gr. 4238
Volume	16 cc. 5
Température	22°
Pression	758 mm. } 1 cc. 1 mgr. 1546
Az = 19 mgr. 0509 ou pour cent 4,48 au lieu de 4,37.	

DEUXIÈME PARTIE

SECONDE SÉRIE

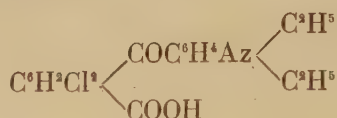
Série éthylique.

Produits de condensation de l'anhydride dichlorophtalique avec la diéthylaniline.

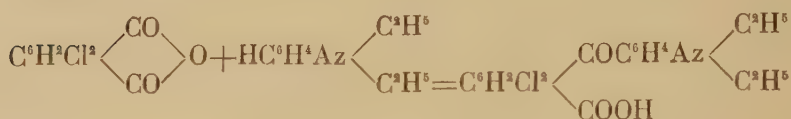
En substituant à la diméthylaniline la diéthylaniline, on obtient par les mêmes procédés, une série de corps tout à fait comparables aux dérivés de la série méthylitique étudiés plus haut.

Pourtant la préparation des corps de cette série à l'état de pureté est plus difficile à réaliser. La difficulté se fait surtout sentir quand on emploie de la diéthylaniline commerciale. En effet celle-ci contient beaucoup d'éthylaniline et d'aniline qui donnent des mélanges de corps très difficilement cristallisables. A cette cause d'insuccès s'ajoute aussi la différence qui existe entre les groupes méthyle et éthyle, au point de vue de la facilité de cristallisation.

Pour purifier la diéthylaniline je l'ai chauffée avec de l'acide acétique cristallisable. L'éthylaniline et l'aniline donnent des dérivés acétylés facilement isolables par distillation, tandis que la diéthylaniline, base tertiaire, ne donne pas de dérivé acétylé. On recueille ce qui passe entre 210—214°.

Acide diéthylamidobenzoylbenzoïque dichloré.

Cet acide prend naissance comme son homologue inférieur par l'action de la diéthylaniline sur l'anhydride phtalique dichloré, en présence du chlorure d'aluminium.



L'opération se fait en présence du sulfure de carbone pour empêcher l'action destructrice du chlorure d'aluminium. La réaction marche comme dans le cas de l'acide diméthylé.

L'acide diéthylamidobenzoylbenzoïque cristallise en fines paillettes jaunes brillantes. La cristallisation ne se fait qu'après quelques jours, les cristaux fondent à 185° (non.'corr.).

L'analyse de ce corps donne :

Substance	0 gr. 2403
CO ²	0 gr. 5194
H ² O	0 gr. 1021

Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁸ H ¹¹ O ³ Cl ² Az
C	58,92	59,02
H	4,75	4,69
Cl	19,40	19,21

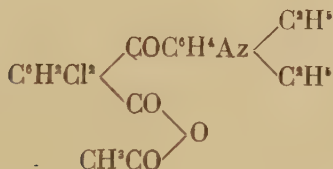
Dosage d'azote.

Substance	0 gr. 4121	
Volume d'azote	13 cc. 2	
Température	17°	{ 1 cc. = 1 mgr. 1745
Pression	758 mm. 3	

Az=15 mgr. 2685=0 gr. 0153 ou pour cent. 3,69 au lieu de 3,82.

Anhydride mixte.

Anhydride acétyl-diéthylamidobenzoylbenzoïque dichloré.



Se prépare de la même manière que l'anhydride de l'acide diméthylé, on doit cependant chauffer un peu plus. Comme particularité à cet anhydride il y a à observer la coloration violette, semblable à une solution concentrée de permanganate de potassium dans l'eau, que l'acide donne après une demi-heure de chauffe au bain-marie avec l'anhydride acétique. Cette coloration, due à des produits de condensation, disparaît par les alcalis ou au contact de l'alcool.

Au lieu de chauffer au bain-marie pendant 2 h. 1/2 on peut chauffer 15 minutes à 120 degrés au bain de

sable, mais le rendement est moins bon. On laisse cristalliser pendant 24 heures, on essore à la trompe et on recristallise dans un mélange bouillant de benzine et d'alcool éthylique.

Paillettes blanches fondant à 130°.

Cet anhydride, comme son homologue inférieur, jaunit à la lumière en se décomposant partiellement à la longue.

L'analyse de ce corps donne :

Substance	0 gr. 2311
CO ²	0 gr. 5037
H ² O	0 gr. 0957

Soit en centièmes :

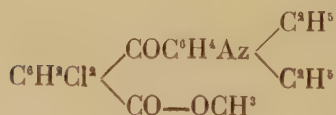
	Trouvé	Calculé pour C ²⁰ H ¹⁹ O ⁴ AzCl ¹
C	59,01	58,82
H	4,59	4,65

Dosage d'azote.

Substance	0 gr. 4348
Volume d'azote	12 cc. 6
Température	21°
Pression	761 mm.
} 1 cc. = 1 mgr. 1661	

Azote 3,39 0/0 au lieu de 3,43.

L'éther méthylique.



La préparation est identique à celle de son homologue inférieur. Cristallise en aiguilles fines groupées en mamelons. Les cristaux renferment du benzène de cristallisation.

Il fond à 152°. Avant de faire l'analyse de tous ces dérivés que l'on fait cristalliser dans le benzène, on doit les garder à l'état de poudre fine dans le vide sec jusqu'à ce que le corps ne diminue plus de poids; ou de dissoudre les cristaux dans l'éther qui entraîne le benzène et laisse cristalliser le corps pur.

Par saponification l'éther donne l'acide fondant à 185°.

L'éther méthylique est un corps très stable, difficilement saponifiable par l'eau, très facilement par la soude caustique au bain-marie.

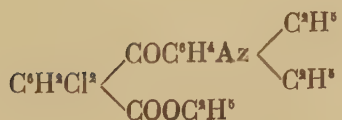
L'analyse de ce corps donne :

Substance	0 gr. 2446
CO ^a	0 gr. 5369
H ² O	0 gr. 1133

Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁰ O ² Cl ² Az
C ^r	59,85	60,00
H	5,15	5,00

L'éther éthylique.



Comme l'éther éthylique de l'acide diméthylé, ce corps se prépare par l'action de l'éthylate de sodium sur la quantité calculée d'anhydride mixte. Cristallise dans un mélange de benzine et d'alcool bouillant. Très peu soluble dans l'alcool, assez soluble dans la benzine. Les cristaux sont des aiguilles jaunes. Il contient de l'alcool de cristallisation et fond à 145°.

L'analyse donne :

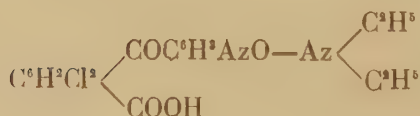
Substance	0 gr. 2395
CO ²	0 gr. 5348
H ² O	0 gr. 1193

Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁴ O ² Cl ¹ Az
C	60,83	60,91
H	5,48	5,35

En résumé les deux éthers de l'acide diéthylé se préparent plus difficilement que ceux de l'acide diméthylé. Ils sont plus instables, cristallisent plus difficilement et renferment plus d'alcool de cristallisation que les autres. Leur point de fusion est plus bas.

Dérivé nitrosé.



Ce corps se forme par l'action du nitrite de soude sur l'acide benzoylbenzoïquediéthylamido dichloré en

solution acétique. La réaction se fait à froid comme pour le dérivé-diméthylé. Le mode opératoire est identique à celui de son homologue inférieur, décrit plus haut.

Le dérivé nitrosé est un corps qui cristallise dans l'alcool méthylique en aiguilles jaunes transparentes qui deviennent opaques à l'air.

La réaction de Liebermann à froid donne une coloration bleue qui devient rouge au contact d'un excès d'eau.

Il fond à 120°.

L'analyse de ce corps donne :

Substance	0 gr. 2491
CO ^a	0 gr. 4988
H ^a O	0 gr. 0947

Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁸ A ¹⁶ Cl ⁴ O ⁴ Az ⁴
C	54,59	54,68
H	4,21	4,05

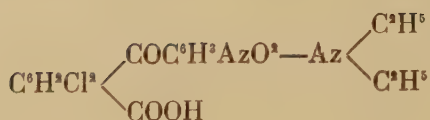
Dosage d'azote :

Substance	0 gr. 4129	
T	21°	
Pression	754	} 1 cc.=1 mgr. 1524
Volume d'azote	25,5=29,38	

Soit en centièmes :

7,12 au lieu de 7,08

Dérivé nitré.



Comme son homologue inférieur par l'action du mélange sulfonitrique sur l'acide diéthylamidobenzoylbenzoïque dichloré en solution acétique. On opère à froid, et on laisse déposer pendant 24 h.

On chauffe ensuite un peu au bain-marie, on précipite le dérivé nitré par un excès d'eau, on essore le précipité et on le fait cristalliser dans l'alcool méthylique. Il cristallise assez difficilement en aiguilles jaune foncé. Il fond à 128° (non corr.).

Il est soluble dans tous les dissolvants ordinaires, insoluble dans l'eau à toute température.

Pour l'avoir pur, il faut le faire cristalliser plusieurs fois de suite.

L'analyse donne :

Substance : 0 gr. 2565

CO² 0 gr. 4939

H²O 0 gr. 0929

Soit en centièmes :

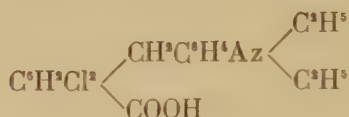
Trouvé	Calculé pour C ¹⁸ H ¹⁶ Cl ³ O ³ Az ²
52,51	52,55
4,02	3,89

Dosage d'azote :

Substance	0 gr. 4012
Température	22° {
Pression	756 { 1 cc. 1 mgr. 1515
Volume	23 cc. 5
Soit en centièmes : 6,74 au lieu de 6,81	

RÉDUCTION DE L'ACIDE DIÉTHYLAMIDOBENZOYLBENZOÏQUE DICHLORÉ

Acide diéthylamidobenzoylbenzoïque dichloré.



Cet acide se prépare comme son homologue inférieur, mais comme le rendement est encore moins bon à cause de l'insolubilité de l'acide non réduit dans l'acide chlorhydrique, le mode opératoire a été changé pour cet acide (1). L'acide non réduit a été dissout dans l'acide acétique cristallisable bouillant.

Pour 100 gr. d'acide non réduit il faut 250 gr. d'acide acétique.

On ajoute après un volume égal d'acide chlorhydrique. Ensuite on peut ajouter de l'eau, l'acide ne se précipite plus.

La solution ainsi préparée est versée dans une marmite en fer de 10 litres de capacité.

On ajoute un excès de zinc, et on continue l'opération de la réduction pendant 2 jours, en ajoutant à peu

1. MM. Haller et Umbgrove, ont préparé de leur côté, par cette même méthode, l'acide benzylbenzoïque tétrachloré

près 2 kilog. grenaille de zinc et 4 kilog. HCl, dilué d'eau. Vers la fin de l'opération on neutralise l'excès d'acide chlorhydrique par la poudre de zinc. Le rendement est dans ce cas de 40 0/0.

Opérant sur de grandes *quantités* d'acide on est obligé d'employer des kilogrammes de zinc et d'acide chlorhydrique. Il se forme alors beaucoup de chlorure de zinc qui est très difficile à séparer par filtration, et qui à l'état de concentration dissout une *portion* notable d'acide réduit. En outre il faut employer une grande *quantité* de carbonate de soude pour neutraliser le résidu.

L'acide réduit est ainsi perdu dans la *masse* considérable de chlorure de sodium et de carbonate de zinc. On a beaucoup de peine à l'isoler, et les opérations sont très difficiles à conduire.

La meilleure manière d'opérer est de ne travailler que sur de petites quantités d'acide non réduit. Ainsi en réduisant des portions de 25 gr. le rendement monte à 60 %.

L'acide diéthylamidobenzylbenzoïquedichloré est un corps blanc, très soluble dans tous les dissolvants organiques, même dans les acides acétique et tartrique par lesquels on doit le précipiter de son sel de soude. C'est pour cette raison qu'il faut neutraliser toutes les liqueurs restant après la précipitation et les évaporer à sec.

Le sel de soude de l'acide se dépose en une huile brune (sur le tartrate ou acétate de soude) qui est plus soluble dans l'eau que l'acétate ou le tartrate de soude.

Il cristallise très difficilement dans l'alcool méthylique en aiguilles blanches fondant, quand il est bien pur à 237°.

L'analyse de ce corps donne :

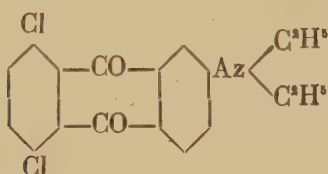
Substance	0 gr. 2565
CO ²	0 gr. 5823
H ² O	0 gr. 1204

Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁸ H ¹⁹ O ² AzCl ²
C	61,19	61,36
H	5,23	5,39

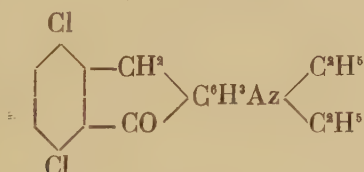
ANTHRAQUINONE.

Diéthylamidoanthraquinone dichlorée.

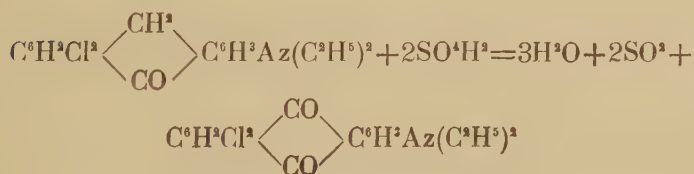


Se prépare de la même manière que l'anthraquinone diméthylée, par l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'acide réduit.

On a d'abord le cétohydroanthracène :



par l'élimination d'une molécule d'eau entre l'hydroxyle acide et un atome d'hydrogène du groupement phényle. Ensuite l'acide sulfurique agissant comme oxydant donne l'acide sulfureux et l'anthraquinone :



L'anthraquinone diéthylée a le même aspect que son homologue, mais la couleur est plus foncée. Les cristaux fondent à 175°. Elle cristallise très bien dans le benzène et le toluène, moins bien dans l'acide acétique.

L'analyse donne :

Substance	0 gr. 2321
CO ²	0 gr. 5275
H ² O	0 gr. 0918

Soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁸ H ¹³ O ³ Cl ² Az
C	61,98	62,07
H	4,31	4,42

Dosage d'azote.

Substance	0 gr. 4229	} 1 cc.=1 mgr. 1546
Volume	15 cc. 1	
Température	22°	
Pression	758 m.	

Donc, 17 mgr. 434=0 gr. 017434 soit en centièmes :

4,09 au lieu de 4,01

RESUME

Trois classes de composés, produits de condensation de l'anhydride phtalique chloré ou non chloré, ont été étudiées successivement et les corps auxquels on est arrivé, tout en présentant des analogies remarquables, présentent aussi des différences très sensibles.

La première série, étudiée par MM. Halleret et Guyot, résulte de la condensation de l'anhydride phtalique avec les dialcoylanilines.

La seconde série, étudiée par MM. Haller et Umbgrove, est le produit de la condensation de l'anhydride tétrachlorophtalique avec les dialcoylanilines.

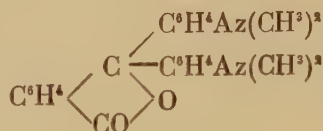
Et enfin la troisième étudiée par moi, résulte de la condensation de l'anhydride dichlorophtalique avec les dialcoylanilines.

Les premiers termes de ces trois séries, les acides dialcoylamidobenzoylbenzoïques chlorés ou non chlorés, sont de tout point comparables. Ils prennent naissance dans les mêmes conditions, cristallisent de la même manière, présentent les mêmes propriétés physiques tout en suivant un ordre décroissant de l'acide non chloré vers l'acide tétrachloré au point de vue de la facilité de cristallisation, du point de fusion et de la couleur des cristaux.

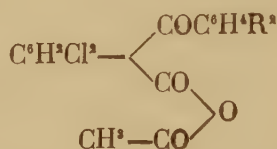
A partir des acides dialcoylés la série non chlorée s'éloigne complètement des deux autres qui gardent jusqu'à la fin un parallélisme complet. En effet, l'acide non

chloré s'éthérifie directement sous l'influence de l'acide chlorhydrique tandis que les acides chlorés entrent dans la classe des acides non directement éthérifiables

L'acide non chloré en présence d'un excès de dialcoylaniline, sous l'influence de l'anhydride acétique, ou du perchlorure de phosphore donne la dialcoylaniline phthaléine :



Les acides chlorés placés dans les mêmes conditions, donnent naissance aux anhydrides mixtes :



Là, où la différence se fait surtout sentir, c'est dans la préparation des anthraquinones.

Tandis que l'acide dialcoylamido-benzoylbenzoïque se condense directement en anthraquinone sous l'influence de l'acide sulfurique, les acides chlorés dans ces conditions, ne donnent aucune trace de condensation.

Enfin, tandis que l'acide non chloré, *réduit*, se prépare facilement, et passe en anthranol sous l'action de l'acide sulfurique et finalement en anthraquinone par le perchlorure de fer, les acides, *réduits*, chlorés se préparent assez difficilement et passent directement en anthraquinones sous l'influence de l'acide sulfurique seul.

Il semble que la présence des atomes de chlore par rapport à un des carbonyles empêche la condensation des acides *dialcoylamido-benzoylbenzoïques* chlorés, et ne peut s'effectuer qu'en opérant sur les acides *benzylés*, et dans des conditions autres que celles décrites par MM. Haller et Guyot.

Vu et approuvé

Paris, le 31 octobre 1900

Le Doyen de la Faculté des Sciences

G. DARBOUX

Vu et permis d'imprimer :

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

GRÉARD.

2^e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Cryoscopie.

Vu et approuvé
Paris, le 31 octobre 1900
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
G. DARBOUX

Vu et permis d'imprimer:
Le Vice-recteur de l'Académie de Paris
GRÉARD.

Imprimerie des Écoles, L. BOYER, 15, rue Racine. Paris.

